

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Институт инженерной физики и радиоэлектроники
Базовая кафедра фотоники и лазерных технологий

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий баз.каф. ФилТТ

_____ А.Н. Втюрин
« _____ » _____ 2020 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**Фазовые переходы в двойных солях фторидных комплексов
элементов IV группы по данным колебательной спектроскопии**

16.04.01 Техническая физика

16.04.01.02 Оптическая физика и квантовая электроника

Научный руководитель	_____	канд. физ.-мат. наук	А.С. Ципотан
Выпускник	_____		Ю.В. Герасимова
Рецензент	_____	ст. науч. сотр., канд. физ.-мат. наук	А.С. Крылов

Красноярск 2020

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа по теме «Фазовые переходы в двойных солях фторидных комплексов элементов IV группы по данным колебательной спектроскопии» содержит 31 страниц текстового документа, 13 использованных источника, 2 таблицы, 23 рисунка.

ФТОРИДЫ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ,
СЕГНЕТОЭЛАСТИКИ, ИНФРАКРАСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ,
КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА

Объект исследования – новый класс соединений фторидных комплексов содержащий элементы IV группы.

Цель исследования: Основной задачей является решение фундаментальной проблемы физики конденсированных сред, связанной с выяснением особенностей механизма упорядочения-разупорядочения структуры при фазовых переходах в семействе кристаллов двойных солей фторидов, в широком интервале температур, методом сравнительного анализа спектров комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения. Несомненный интерес представляет задача, связанная с изучением причин существования в таких кристаллах фазовых переходов, сопровождающихся повышением симметрии при понижении температуры, а так же поиск путей реализации сегнетоэлектрических фаз.

В результате работы определено, что замена центральных атомов в ряду двойных солей фторидов $(\text{NH}_4)_3\text{Me}^{4+}\text{F}_7$ (Me^{4+} : Sn, Ti, Ge) приводит не только к изменениям рода переходов, но и к разной степени структурного беспорядка, который является одной из главных особенностей данных фторидов, кристаллизующихся в высокосимметричных структурах.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
1 Теоретическая часть.....	5
1.1 DFT расчет $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$	5
1.2 Расчеты колебательных спектров для $(\text{NH}_4)_3\text{SnF}_7$ $(\text{NH}_4)_3\text{GeF}_7$	7
2 Экспериментальная часть.....	8
2.1 Материалы и методы	8
2.1.1 Синтез $(\text{NH}_4)_3\text{SnF}_7$	8
2.1.2 Синтез $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$	9
2.1.3 Синтез $(\text{NH}_4)_3\text{GeF}_7$	9
2.1.4 Оборудование.....	10
2.2 Результаты и их обсуждение	11
2.2.1 Спектральные изменения в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{SnF}_7$	11
2.2.2 Спектральные изменения в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$	11
2.2.3 Спектральные изменения в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{GeF}_7$	25
Заключение	28
Список использованных источников	30

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к неорганическим фторсодержащим соединениям объясняется во многом гигантским разнообразием структурных типов и разносторонностью их применений. Особое внимание уделяется структурам, содержащим октаэдрические и квазиоктаэдрические анионные полиэдры по причине реализации широкого спектра замечательных физических свойств, включая сегнетоэлектрические, сегнетоэластические, магнитные, мультиферроидные, ВТСП, ионную проводимость, калорические эффекты и др. На протяжении многих лет изучались фазовые переходы фторидов и оксифторидов с перовскитоподобной кубической структурой типа эльпасолита-криолита (пр. гр $Fm-3m$). Но есть ряд давно известных семейств кристаллов, физические свойства и потенциально возможные фазовые переходы в которых не изучены вовсе. Сюда относятся двойные соли фторидов и оксифторидов с общими формулами A_3MeF_7 , $A_2MeF_6 \cdot AF$. Удивительно, но, несмотря на давно установленный факт сильной зависимости симметрии фторидов при комнатной температуре от размера центрального атома не предпринималось попыток исследования устойчивости этих фаз к изменениям температуры. Несомненный интерес представляет задача, связанная с изучением причин существования фазовых переходов, сопровождающихся повышением симметрии при понижении температуры. Не всегда методами рентгеноструктурного анализа и теплофизическими методами можно определить особенности поведения структурных единиц в окрестностях точек фазовых переходов. Сведения о фазовых переходах в двойных солях фторидов при изменении внешних параметров являются малочисленными.

Большая разница в ионных радиусах центральных атомов в ряду двойных солей фторидов $A_3F[MF_6]$, где $A = NH_4, K, Rb, Cs$; $Me^{4+}: Si, Ge, Ti, Sn, Pb, Cr, Mn, Ni$ [1–6], может привести к различным последовательностям и механизмам структурных искажений при изменении температуры. Одной из задач исследований кристаллов этого семейства является поиск путей реализации

сегнетоэлектрических фаз. Монокристаллы гептафторидов $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{GeF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ отличаются симметрией фаз при комнатной температуре от $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ [7–12]. В $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ при повышении температуры был обнаружен структурный фазовый переход при 357 К, причем оказалось, что обе фазы являются кубическими $Pa-3 \leftrightarrow Pm-3m$ [11]. Во фториде $(\text{NH}_4)_3\text{GeF}_7 = (\text{NH}_4)_3\text{GeF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ установлены следующие структурные фазовые переходы: $P4/mbm$ ($Z = 2$) ($T_1 = 279.4$ К) – $Pbam$ ($Z = 4$) ($T_2 = 270$ К) – $P12_1/c1$ ($Z = 4$) ($T_3 = 227$ К) – $Pa-3$ ($Z = 8$) [12]. Два структурных фазовых перехода были найдены для $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$ при $T_1 = 358$ К и $T_2 = 287$ К с необычной последовательностью изменений симметрии: $P4/mbm \rightarrow P4/mnc \rightarrow Pa-3$ [7–10]. Спектроскопия комбинационного рассеяния традиционно применяется для исследования динамики решетки кристаллов и механизмов структурных фазовых переходов, наблюдаемых при изменении температуры и давления. Сравнительный анализ спектральных изменений в результате фазовых переходов (ФП) для данных кристаллов является важной задачей нашего настоящего исследования.

1 Теоретическая часть

1.1 DFT расчет $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$

Для интерпретации данных предлагалось использовать методы теоретико-группового анализа динамики решетки и численного моделирования колебательных спектров кристаллов полуэмпирическим методом в программном пакете LADY [JINR communications E14-2001-159, Dubna] (lattice dynamics), но с освоением расчета в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) и использованием программного пакета CASTEP [1], а также с приобретением необходимого современного компьютерного оборудования мы улучшили этот пункт наших исследований.

Исходная структура низкотемпературной кубической фазы Ра–3 была полностью оптимизирована с использованием приближений локальной плотности (LDA) [2] и обобщённого градиента (GGA) с использованием обменного функционала PBE [3]. Вычисления были выполнены с использованием нормсохраняющих псевдопотенциалов с электронными конфигурациями $1s^1$ для водорода, $2s^22p^3$ для азота, $2s^22p^5$ для фтора и $3s^23p^63d^24s^2$ для титана. Оптимизация геометрии выполнена со следующими максимальными пределами сходимости: $5.0 \cdot 10^{-8}$ eV/атом по энергии, 0.01 eV/Å по силам, 0.02 ГПа по сжатию, $5.0 \cdot 10^{-4}$ Å по смещению. Величина предельной энергии обрезания плоских волн (Ecut) 1000 eV. Интегрирование по зоне Бриллюэна выполнялось по методу специальных точек на сетках $2 \times 2 \times 2$ и $3 \times 3 \times 3$ [4]. Фононный спектр рассчитан с использованием теории возмущений функционала плотности (DFPT). Параметр решетки оптимизированной структуры с использованием LDA приближения (11.414264 Å) получился на 3.1 % ниже, а полученный с использованием GGA (PBE) приближения (12.104707 Å) на 2.73 % больше чем экспериментальный параметр решетки (11.78287 Å) полученный при 143 К. Расчет фононных спектров с использованием как LDA, так и GGA приближении не показал наличия мнимых мод колебаний, что

говорит о том, что структура фазы Pa-3 стабильна даже при 0 К и самым низкотемпературным фазовым переходом в соединении $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$ является переход из фазы P4/mnc в фазу Pa-3 при 285 К. Расчетный фононный спектр области $1350\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ соответствует изгибным колебаниям NH_4 , в области $2570\text{--}3260\text{ см}^{-1}$ колебаниям растяжения-сжатия связей N-H, колебания групп TiF_6 находятся в области ниже 650 см^{-1} . Проведение расчетов в программном пакете позволило сделать более качественное отнесение частот наблюдаемых мод.

1.2 Расчеты колебательных спектров для $(\text{NH}_4)_3\text{SnF}_7$ $(\text{NH}_4)_3\text{GeF}_7$

При исследованиях данных кристаллов были заменены методы расчета динамики решетки. Работы по расчету спектра комбинационного рассеяния выполнялись в программном пакете ORCA, который позволяет работать с *ab initio* и полуэмпирическими методами самосопряженного поля. Расчет состоит из следующих этапов:

- 1) расчет полной энергии кристалла, энергии ядерного отталкивания, энергии электронной подсистемы. Выполнено. Получены значения указанных величин;
- 2) расчет плотности электронных состояний. Выполнено. Получен спектр электронных состояний;
- 3) расчет дипольного момента и поляризуемости. Выполнено. Получены значения дипольного момента, тензора поляризуемости;
- 4) численный расчет частот колебаний атомов.

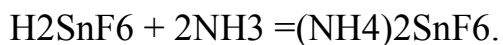
2 Экспериментальная часть

2.1 Материалы и методы

2.1.1 Синтез $(\text{NH}_4)_3\text{SnF}_7$

Бесцветные монокристаллы гептафторостанната аммония $(\text{NH}_4)_3\text{SnF}_7$ были получены из водного раствора фторида $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$ и NH_4F . Метод сильно отличается от этого описанный ранее [2], который включал взаимодействие элементарного олова с NH_4HF_2 при 300°C . Мы использовали металлические жестяные пластинки (β -Sn) чистотой 99,9% в качестве исходного материала для синтеза $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$. Такой синтез был ранее описан в [3], где исходным реагентом была свежесажженная мета-оловянная кислота. Использовали химически чистую азотную кислоту (56 масс.% HNO_3) и плавиковая кислота (40% HF) для окисления и комплексообразования олова в соответствии с реакцией: $\text{Sn} + 6\text{HF} + 4\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{SnF}_6 + 4\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Оловянные пластинки были химически вытравлены в избытке HF с точечное капельное добавление HNO_3 при комнатной температуре, потому что высокого экзотермического характера вышеуказанной реакции. pH раствора составлял около 0, затем добавляли NH_3 aq (25%) для достижения pH 2:



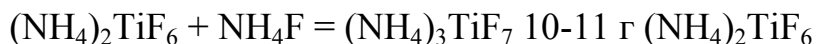
Во время испарения тонкие гексагональные пластины $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$ были сформированы (шаблон PXRD совпадает с номером файла JCPDS 026-0094): они были далее использованы для синтеза $(\text{NH}_4)_3\text{SnF}_7$. Большой избыток NH_4F необходим по сравнению с стехиометрии:



По крайней мере, для получения полиэдра был взят тройной избыток NH_4F . монокристаллы двойной соли при испарении раствора. Полученные кристаллы промывали этанолом в вакууме и сушили на воздухе.

2.1.2 Синтез $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$

Исходными веществами для синтеза $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$ были твердые $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ и концентрированный раствор NH_4F (40 мас.%) сорта реагента. Был использован трехкратный избыток NH_4F относительно реакции:



к которой были добавлены 50 мл горячего раствора NH_4F ($\text{pH} \sim 7\text{--}8$). При охлаждении до комнатной температуры выпал поликристаллический осадок двойной соли фторида титана, который отфильтровали, промыли холодной водой и спиртом и высушили на воздухе. Из маточного раствора, получились прозрачные монокристаллы $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$ в форме тетрагональных призм или кубов.

2.1.3 Синтез $(\text{NH}_4)_3\text{GeF}_7$

Для получения монокристаллов $(\text{NH}_4)_3\text{GeF}_7$ Plitzko & Meyer использовали гидрофторид аммония (NH_4HF_2) в качестве фторирующего и окисляющие реагента в реакции с порошком Ge. Процесс проводили при 573 К в запечатанной ($\text{Cu}_{32}\text{Ni}_{68}$) ампуле при молярном соотношении Ge: NH_4HF_2 1: 4. Также использовали NH_4HF_2 , но для фторирования GeO_2 реагента оценка при 150–200° С. Следует отметить, что реакция началось даже при комнатной температуре при размоле начальных компонентов вместе. По крайней мере, двойной избыток NH_4HF_2 был по отношению к стехиометрическим реакциям: $\text{GeO}_2 + 3,5\text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_3\text{GeF}_7 + 0,5\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Полученную таким образом смесь затем выщелачивали водой и получали бесцветные призматические монокристаллы $(\text{NH}_4)_3\text{GeF}_7$ которые образовались при медленном испарении в конечном счете в условиях окружающей среды.

2.1.4 Оборудование

Спектры комбинационного рассеяния для определения механизмов обнаруженных структурных превращений были получены в интервале температур от 8 К до 410 К, в геометрии обратного рассеяния с помощью тройного монохроматора Jobin Yvon T64000 Рамановский спектрометр, работающий в режим двойного вычитания, затем детектируемый ПЗС с охлаждением жидким азотом при 140 К. Спектральное разрешение для записанных спектров комбинационного рассеяния со стороны Стокса составляло около 2 см^{-1} (это разрешение было достигнуто при использовании 1800 канавок / мм решеток и щелей 100 мкм) с низкочастотным пределом 10 см^{-1} в настоящей установке. Деформация низкочастотного спектрального края оптической щелью, которая иногда размывает истинные особенности низкочастотных спектров, была тщательно устранена строгим оптическим выравниванием. В качестве источника возбуждения для $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$ и $(\text{NH}_4)_3\text{SnF}_7$ использовался одномодовый аргоновый лазер 514,5 нм Ar + 100 мВт Spectra-Physics Stabilite 2017 (10 мВт на образце), а для $(\text{NH}_4)_3\text{GeF}_7$ одномодовый криптоновый лазер 647,1 нм от Lexel 95L Kr+ Лазер 150 мВт (15 мВт на образце). Низкотемпературные эксперименты проводились с использованием гелиевого криостата замкнутого цикла ARS CS204-X1.SS с регулятором температуры LakeShore 340. Температуру контролировали с помощью калиброванного кремниевого диода LakeShore DT-670SD1.4L. Спектры инфракрасного поглощения были получены на Фурье спектрометре VERTEX 80v в области частот ($380\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) и области температур (8–310 К) в матрице KBr.

2.2 Результаты и их обсуждение

2.2.1 Спектральные изменения в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{SnF}_7$

[изъят подраздел]

2.2.2 Спектральные изменения в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$

Спектральные изменения в области внутренних колебаний TiF_6 при изменении температуры.

1. В низкотемпературной фазе (Pa-3) ниже $T = 285 \text{ K}$ в области 600 см^{-1} наблюдаются два пика, которые соответствуют полностью симметричным колебаниям TiF_6 . Согласно расчету динамики решетки, пик 614 см^{-1} соответствует колебанию Ti_2F_6 , а 606 см^{-1} – Ti_1F_6 . Согласно расчетным данным внутренние колебания типа ν_2 групп TiF_6 должны наблюдаться в области 450 см^{-1} , однако их интенсивность в спектрах КР обычно мала, и в наших спектрах они практически не проявляются. В области 282 см^{-1} наблюдается один интенсивный пик, который, согласно расчету, соответствует двум очень близким по частоте колебаниям $\nu_5 (\text{F}_{2g})$, относящимся к октаэдрам Ti_2F_6 и Ti_1F_6 . Структура кристалла в фазе P4/mnc и Pa-3 представлена на рисунках 12 и 14 соответственно [5]. В районе $200\text{--}250 \text{ см}^{-1}$ находятся трансляционные колебания аммония. В области 150 см^{-1} проявляются колебания качания NH_4 . Возникновение интенсивного пика в спектрах ниже температуры фазового перехода в области 97 см^{-1} связано с уменьшением длины связи между свободным атомом фтора (F) и группой NH_4 .

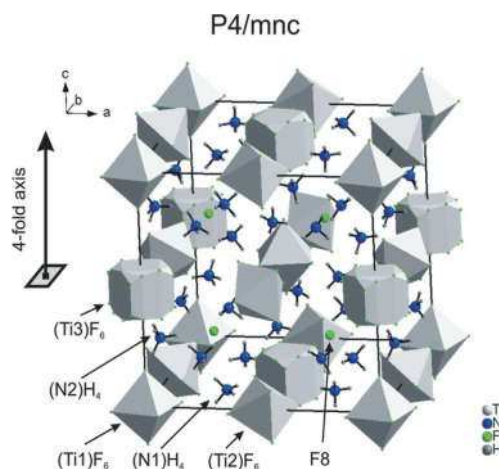


Рисунок 12 – Структура $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$ при $T = 296 \text{ K}$

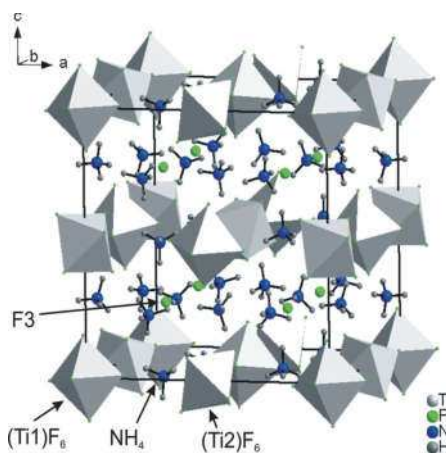


Рисунок 13 – Структура $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$ при $T = 143 \text{ K}$

Спектральная линия в области 67 cm^{-1} соответствует вращению октаэдров TiF_6 и смещению ионов аммония. При дальнейшем охлаждении до 8 K происходит небольшое смещение полос, увеличение их интенсивностей и уменьшение ширин спектральных линий.

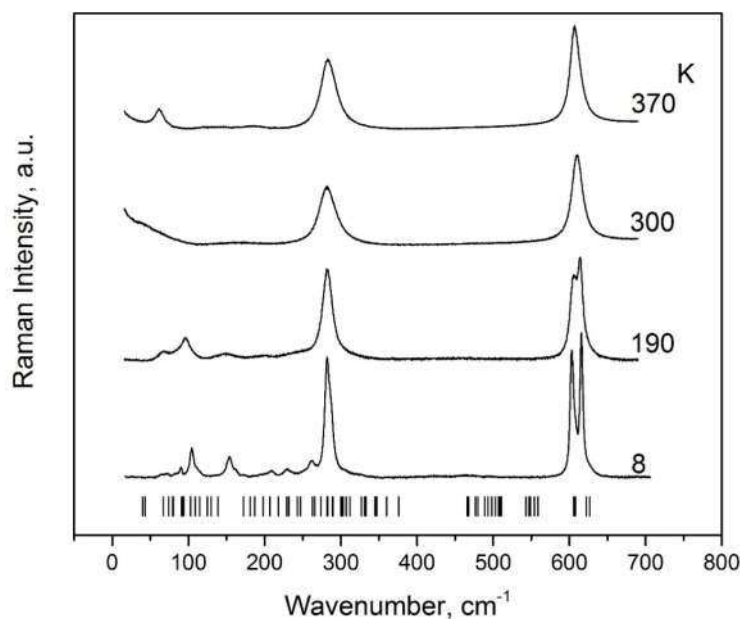


Рисунок 14 – Температурная трансформация $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$

На рисунке 15 можно хорошо видеть возникновение колебания на частоте 97 cm^{-1} ниже температуры фазового перехода $T = 285 \text{ K}$, которое возникает вследствие уменьшения длины связи между свободным атомом фтора F и группой NH_4 .

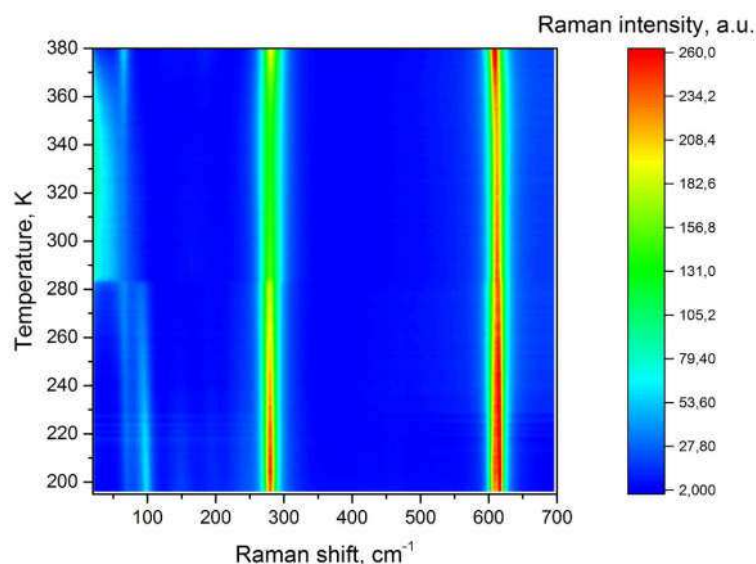


Рисунок 15 – Карта интенсивности спектров $\text{K}_3(\text{NH}_4)\text{TiF}_7$

2. В спектрах фазы (P4/mnc) при $T = 300$ К хорошо видны две достаточно широкие полосы, соответствующие колебаниям TiF_6 , а также наблюдается высокая интенсивность Релеевского крыла, а интенсивность пиков, связанных с трансляционными и колебаниями качания NH_4 становится очень слабой, все это свидетельствует о разупорядоченности структуры.

3. При дальнейшем увеличении температуры выше $T = 360$ К происходит фазовый переход, структура кристалла была определена как P4/mbm. В спектре этой фазы интенсивность Релеевского крыла значительно уменьшается, линия на 63 см^{-1} становится более четкой, это говорит о том, что высокотемпературная фаза менее разупорядоченная, чем фаза при комнатной температуре. Линии, соответствующие колебаниям фторных октаэдров, несколько смещены относительно их положений при 300 К.

Спектральные изменения в область колебаний ионов NH_4 при изменении температуры.

Согласно рентгеноструктурным данным, в структуре низкотемпературной фазы присутствует одна трансляционно независимая тетраэдрическая группа NH_4 , имеющая симметрию T_d , длина связи N–H определена как 0.9 \AA . Для такой группы, в высокочастотной области спектра комбинационного рассеяния мы должны наблюдать четыре колебания ν_1 – ν_4 .

Однако в структуре, полученной в результате оптимизации исходной геометрии, длины связей N–H получились разными. Это приводит к снятию вырождения частот колебаний.

1. Спектральный контур фазы (Pa-3) при $T = 8 \text{ K}$ в области деформационных колебаний NH_4 $1300\text{--}1800 \text{ см}^{-1}$ может быть описан как минимум десятью пиками, а согласно расчету, в этой области имеются 25 мод, часть из которых, находятся достаточно близко и перекрываются в экспериментальных спектрах. Соответственно, спектральный контур в области внутренних валентных колебаний NH_4 ($3000\text{--}3350 \text{ см}^{-1}$) может быть описан как минимум шестью линиями, а согласно расчету, общее число колебаний равно 15.

2. В структуре фазы (P4/mnc) при $T = 300 \text{ K}$ присутствуют два трансляционно независимых тетраэдра NH_4 , в результате чего мы должны получить 8 колебаний, по 2 нормальных колебания для каждой спектральной области, что мы и наблюдаем.

3. В спектре фазы (P4/mbm) при $T = 370 \text{ K}$, выше второго фазового перехода, линии остаются достаточно широкими, что дает нам основание предполагать о наличии как минимум двух независимых тетраэдров в высокотемпературной фазе.

Понижение локальной симметрии при фазовых переходах аммонийных тетраэдров, упорядоченных в исходной фазе, сопровождается значительными спектральными изменениями, представленными на рисунке 16 и 17.

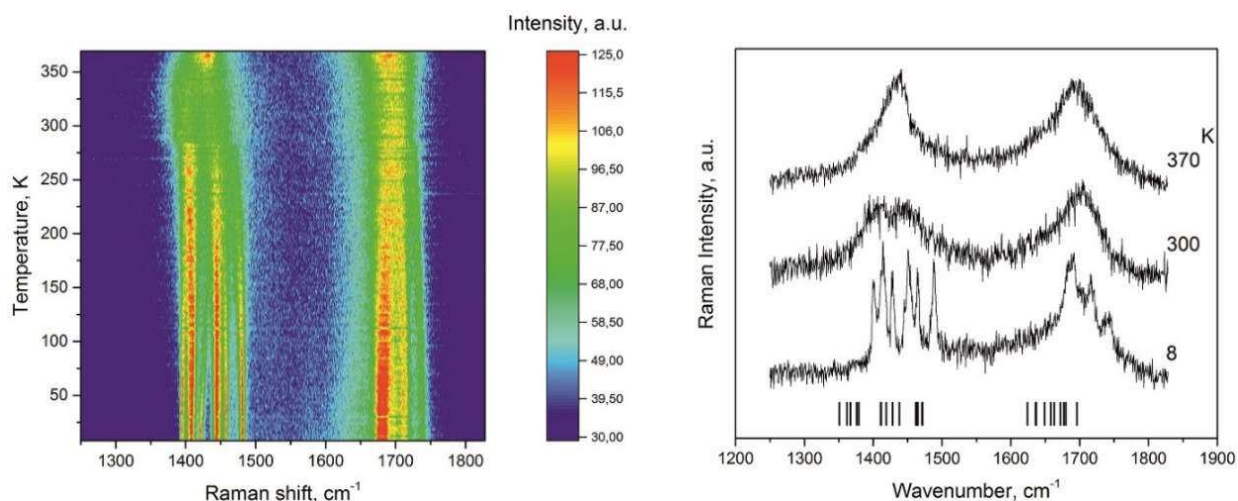


Рисунок 16 – Карта интенсивности комбинационного рассеяния (а) и температурная трансформация (б) изгибных колебаний ионов аммония в $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$. DFT-рассчитанные частоты Раман активных мод в центре зоны показаны вертикальными линиями

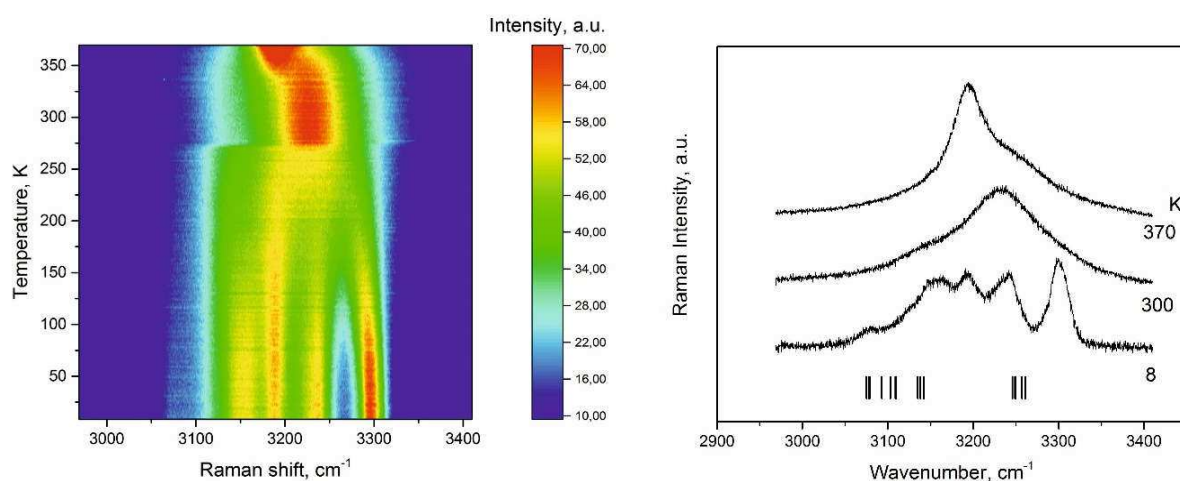


Рисунок 17 – Карта интенсивности комбинационного рассеяния (а) и температурная трансформация (б) колебаний растяжения-сжатия ионов аммония в $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$. DFT-рассчитанные частоты Раман активных мод в центре зоны показаны вертикальными линиями

ИК спектры были получены в области температур (300-8 K) включающей только второй фазовый переход $T = 285$ K, фазу (Pa-3). Происходящие спектральные изменения связаны с упорядочением аммонийных групп при понижении температуры, асимметричный контур на 574 cm^{-1} соответствующий трижды вырожденным колебаниям $\nu_3(\text{F}_{1u})$ октаэдра TiF_6 , не испытывает

изменений. Таким образом полярное колебание ν_3 не взаимодействует с параметром сегнетоэластического фазового перехода.

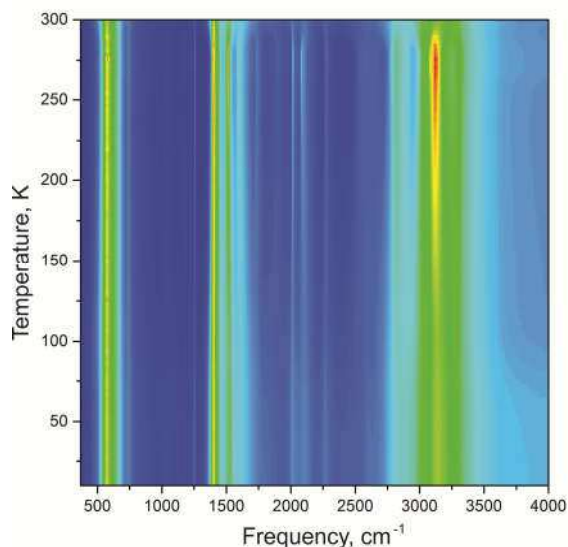


Рисунок 18 – Карта интенсивности инфракрасного поглощения $(\text{NH}_4)\text{TiF}_7$

2.2.3 Спектральные изменения в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{GeF}_7$

Было определено, что $(\text{NH}_4)_3\text{GeF}_7$ испытывает три последовательных структурных перехода при температурах $T_1=279$ К, $T_2=270$ К, $T_3=229$ К [12] рисунок 19. В спектрах КР в области колебания октаэдрических групп при $T=223$ К происходят изменения связанные со структурным фазовым переходом: мода 625 см^{-1} расщепляется на две компоненты, однако поведение этого колебания отлично от родственных гексафторидов олова и титана. Эта мода скачком расщепляется при температуре 223 К, не претерпевая предпереходных изменений; такое поведение является особенностью этого соединения и свидетельствует об отличной природе и механизме фазового перехода по сравнению с другими кристаллами группы. Фазовые превращения при $T_1=279$ К и $T_2=270$ К соответствующие переходам второго рода, не проявляются в спектрах КР. Дальнейшее понижение температуры приводит к проявлению большого числа узких спектральных линий рис.20, что свидетельствует о значительной модификации структуры.

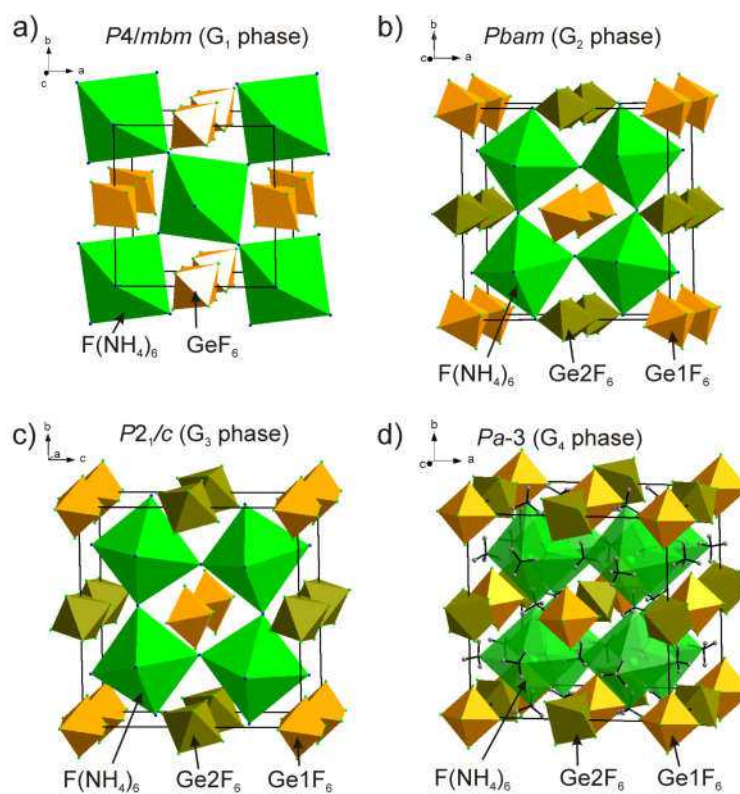


Рисунок 19 – Структура кристалла $(NH_4)_3GeF_7$ в различных фазах

[изъят рисунок]

Рисунок 20 – Спектры КР при различных температурах в области колебаний GeF_6

[изъят рисунок]

Рисунок 21 – Карта интенсивности спектров КР GeF_6

Дальнейшее понижение температуры приводит к проявлению большого числа узких спектральных линий рисунки 20, 21, что свидетельствует о значительной модификации структуры.

[изъят рисунок]

Рисунок 22 – Спектры КР $(\text{NH}_4)_3\text{GeF}_7$ при различных температурах в области колебаний тетраэдрических аммонийных групп

Спектральные изменения аммонийных групп в $(\text{NH}_4)_3\text{GeF}_7$ необычны (рисунок 22), но на данном этапе исследования, мы не можем говорить с уверенностью о формировании водородных связей. Возможно расчет который почти завершен поможет сделать окончательный вывод.

[изъят рисунок]

Рисунок – 23 Карта интенсивности инфракрасного поглощения $(\text{NH}_4)_3\text{GeF}_7$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, как и ожидалось, замена центральных атомов в ряду двойных солей фторидов $(\text{NH}_4)_3\text{Me}^{4+}\text{F}_7$ (Me^{4+} : Sn, Ti, Ge) приводит не только к изменениям рода переходов, но и к разной степени структурного беспорядка, который является одной из главных особенностей данных фторидов, кристаллизующихся в высокосимметричных структурах. В $(\text{NH}_4)_3\text{SnF}_7$ происходит один фазовый переход сегнетоэластической природы [11], и в соответствии со спектральными данными связан с процессами упорядочения октаэдрических и тетраэдрических групп в низкотемпературной триклинной фазе. В $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$ реализуются два структурных фазовых перехода, появление релеевского "крыла" при 360 К дает основание говорить о разупорядочении фторных октаэдров, фазовый переход 285 К, ранее определенном как реконструктивный, происходит упорядочение октаэдров TiF_6 , а также наблюдается появления большого числа линий в спектре при низких температурах, связанных с понижением локальной симметрии тетраэдров NH_4 . Рентгеноструктурные исследования показали, что $(\text{NH}_4)_3\text{GeF}_7$ испытывает последовательность структурных фазовых переходов $P4/mbm-Pbam-P12_1/c1-Pa-3$ и два первых перехода являются сегнетоэластическими, а переход в низкотемпературную кубическую фазу определен как реконструктивный и является переходом первого рода [12]. Однако в соответствии со спектральными данными в германате происходит ярко выраженный фазовый переход при $T=223$ К, связанный с упорядочением октаэдров, которые при дальнейшем понижении температуры остаются стабильными. Изменения происходящие с тетраэдрической аммонийной группой можно охарактеризовать постепенным упорядочением.

Результаты докладывались на международных конференциях:

1) Международная конференция «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (г.Махачкала, Сентябрь 2017) с постерным докладом;

- 2) 6 Сибирский семинар по спектроскопии комбинационного рассеяния света. (г.Красноярск, Август 2017) с постерным докладом;
- 3) Конференции "Комбинационное рассеяние – 90 лет исследований" Новосибирск, 28мая по 1 июня, 2018г. устный доклад;
- 4) International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF) EPFL Lausanne Switzerland, July 14-19, 2019. с постерным докладом;
- 5) 4th Russia-China Workshop on Dielectric and Ferroelectric Materials. Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia August 25-28, 2019. с постерным докладом.


СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Hofmann, B. On the Knowledge of the $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ Type of Structure. New Metal Fluorides A_3MF_7 with $\text{M} = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ni}$, and $\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$ / B. Hofmann, R. Hoppe // *Z. Anorg. Allg. Chem.* –1979. – 458. – P. 151–162.
2. Deadmore, D.L. The crystal structure of K_3SiF_7 / D.L. Deadmore, W.F. Bradley // *Acta Cryst.* – 1962. – 15. – P. 186–189.
3. Plitzko, C./ C. Plitzko, G. Meyer, Z. Krist // *New Cryst. Struct.*– 1998.– 213. – P. 475.
4. Plitzko, C. Crystal Structure of $(\text{NH}_4)_3\text{SnF}_7$: A Double Salt According to $(\text{NH}_4)_3[\text{SnF}_6]\text{F}$ and not $(\text{NH}_4)_4\text{SnF}_8$ / C. Plitzko, G. Meyer // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1997. – 623. – P. 1347–1348.
5. Hoard, J.L. Structures of Complex Fluorides. Ammonium Hexafluosilicate—Ammonium Fluoride, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ / J.L. Hoard, M.B. Williams // *J. Am. Chem. Soc.* – 1942. –64. – P.633–637.
6. Davidovich, R.L. Production of ammonium heptafluorogermanate and heptafluorostannate and investigation of their structure / R.L. Davidovich, L.P. Voskresenskaya, T.A. Kaidalova // *Bull. Acad. Sci. USSR Chem. Sci.* –1972. – 21. – P. 230–233.
7. Mel'nikova, S.V. Unusual sequence of phase transitions in $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$ detected by optic and calorimetric studies / S.V. Mel'nikova, E.I. Pogoreltsev, I.N. Flerov, N.M. Laptash // *Journal of Fluorine Chemistry.*– 2014. – 165. – P. 14–19.
8. Pogoreltsev, E.I. Heat capacity, entropy, dielectric properties and T–p phase diagram of $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$ / E.I. Pogoreltsev, I.N. Flerov, A.V. Kartashev, E.V. Bogdanov, N.M. Laptash // *Journal of Fluorine Chemistry.* – 2014.– 168. – P. 247–250.
9. Molokeev, M. Reconstructive phase transition in $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$ accompanied by the ordering of TiF_6 octahedra / M. Molokeev, S. V. Misjul, I. N. Flerov, N. M. Laptash // *Acta Cryst.* – 2014. – B70. – P. 924–931.

10. Gerasimova, Y.V. Raman scattering and phase transitions in $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$ / Y.V. Gerasimova, A.S. Oreshonkov, N.M. Laptash, A.S. Krylov, A.R. Aliev, E.M. Roginsky // J. Raman Spectrosc. – 2018. – 49. – P. 1230–1235.
11. Flerov, I.N. Structural transformation between two cubic phases of $(\text{NH}_4)_3\text{SnF}_7$ / I.N. Flerov, M.S. Molokeev, N.M. Laptash, A.A. Udovenko, E.I. Pogoreltsev, S.V. Mel'nikova, S.V. Misyul // Journal of Fluorine Chemistry. – 2015. – 178. – P. 86–92.
12. Mel'nikova, S. V. A non-typical sequence of phase transitions in $(\text{NH}_4)_3\text{GeF}_7$: optical and structural characterization / S. V. Mel'nikova, M. S. Molokeev, N. M. Laptash, S. V. Misyul // Dalton Trans. – 2016. – 45. – P. 5321–5327.
13. Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 6th ed. / K. Nakamoto. – New York: Wiley, 2009. – P.419.

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Институт инженерной физики и радиоэлектроники
Базовая кафедра фотоники и лазерных технологий

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий баз.каф. ФилТТ

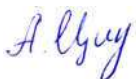



_____ А.Н. Втюрин
« 07 » _____ июля 2020 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**Фазовые переходы в двойных солях фторидных комплексов
элементов IV группы по данным колебательной спектроскопии**

16.04.01 Техническая физика

16.04.01.02 Оптическая физика и квантовая электроника

Научный руководитель		канд. физ.-мат. наук	А.С. Ципотан
Выпускник			Ю.В. Герасимова
Рецензент		ст. науч. сотр., канд. физ.-мат. наук	А.С. Крылов

Красноярск 2020